









THERMO-ACTIVATED ADHESIVE MATERIAL FOR FPCB AGGLUTINATIONS

Patent number: WO2004067664
Publication date: 2004-08-12
Inventor: HUSEMANN MARC (DE); RING CHRISTIAN (DE);
ZIMMERMANN DIETER (DE)
Applicant: TESA AG (DE); HUSEMANN MARC (DE); RING
CHRISTIAN (DE); ZIMMERMANN DIETER (DE)
Classification:
- **international:** *C09J5/06; C09J7/00; C09J11/04; H05K3/38; H05K1/00;*
C09J5/06; C09J7/00; C09J11/02; H05K3/38; H05K1/00;
(IPC1-7): C09J7/00; C08K9/04; H01K1/00
- **european:** C09J5/06; C09J7/00; C09J11/04; H05K3/38D
Application number: WO2004EP00679 20040127
Priority number(s): DE20031003518 20030129; DE20031017403 20030530;
DE20031024737 20030530

Also published as:

 WO2004067664 (A1)
 EP1590415 (A1)
 EP1590415 (A1)

Cited documents:

 US4465542
 EP1234857
 XP002278049
 JP1221236
 XP002278050
more >>

Report a data error here

Abstract of WO2004067664

Disclosed is an adhesive film comprising (i) at least one thermoplastic polymer and/or a thermoplastic elastomer, (ii) at least one resin, and (iii) at least one organically modified layered silicate and/or bentonite.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. August 2004 (12.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/067664 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
C08K 9/04, H01K 1/00

C09J 7/00,

(74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Quickbornstr. 24,
20253 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000679

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Januar 2004 (27.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 03 518.4	29. Januar 2003 (29.01.2003)	DE
103 17 403.6	15. April 2003 (15.04.2003)	DE
103 24 737.8	30. Mai 2003 (30.05.2003)	DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TESA AG [DE/DE]; Quickbornstr. 24, 20253 Ham-
burg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUSEMANN, Marc
[DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). RING,
Christian [DE/DE]; Methfesselstrasse 14, 20257 Hamburg
(DE). ZIMMERMANN, Dieter [DE/DE]; Drosselstieg 8,
21635 Jork (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMO-ACTIVATED ADHESIVE MATERIAL FOR FPCB AGGLUTINATIONS

(54) Bezeichnung: HITZE-AKTIVIERBARE KLEBMASSE FÜR FPCB-VERKLEBUNGEN

(57) Abstract: Disclosed is an adhesive film comprising (i) at least one thermoplastic polymer and/or a thermoplastic elastomer, (ii)
at least one resin, and (iii) at least one organically modified layered silicate and/or bentonite.

(57) Zusammenfassung: Klebstofffolie umfassend (i) mindestens ein thermoplastisches Polymer und/oder ein thermoplastisches
Elastomer, (ii) mindestens ein Harz und (iii) mindestens ein organisch modifiziertes Schichtsilikat und/oder Bentonit.

WO 2004/067664 A1

5

Beschreibung**Hitze-aktivierbare Klebmasse für FPCB-Verklebungen**

- 10 Die Erfindung betrifft ein Hitze-aktivierbare Klebmasse mit geringem Fließvermögen bei hohen Temperaturen zur Verklebung von Flexible Printed Circuit Board Laminaten.

Klebebänder sind weitverbreitete Verarbeitungshilfsmittel auf vielen technischen Gebieten. Insbesondere für den Einsatz in der elektronischen Industrie werden an Klebebänder
15 sehr hohe Anforderungen gestellt.

- Zur Zeit besteht in der Elektronikindustrie ein Trend zu immer schmaleren, leichteren und schnelleren Bauteilen. Um diese Vorgaben zu erreichen, werden an den Herstellungsprozess immer größere Anforderungen gestellt. Dies betrifft auch die sogenannten Flexible Printed Circuit Boards (FPCBs), die sehr häufig zur elektrischen
20 Kontaktierung von IC-Chips oder konventionellen Printed Circuit Boards eingesetzt werden.

- Flexible Printed Circuit Boards sind in einer Vielzahl von elektronischen Geräten, wie z.B. Handys, Autoradios, Computern, etc. vertreten. FPCB's bestehen aus Schichten von
25 Kupfer und Polyimid, wobei gegebenenfalls Polyimid mit der Kupferfolie verklebt wird. Für den Einsatz der FPCB's werden diese auf Substraten oder auch miteinander verklebt. Im letzteren Fall kommt es zu einer Verklebung von Polyimidfolien aufeinander.

- Für die Verklebung von FPCB's werden in der Regel hitzeaktivierbare Klebmassen eingesetzt, die keine flüchtigen Bestandteile freisetzen und auch in einem hohen Temperaturbereich verwendet werden können.
30

Weiterhin muss die hitzeaktivierbare Klebmasse nach Temperaturaktivierung selbstvernetzend sein, da in der Regel die verklebten FPCB's auch noch lötladbeständig sein müssen.

35

Reine Thermoplaste, welche als hitzeaktivierbare Klebmassen für eine Reihe von Verklebungen eingesetzt werden, werden bei hohen Temperaturen wieder weich und weisen somit keine Lötbadbeständigkeit auf. Daher sind reine Thermoplaste als Basis für die Klebmassen für den obengenannten Anwendungsbereich ungeeignet. Thermoplastische Klebmassen wären für den Verklebungsprozess als solchen jedoch zu bevorzugen, da diese in einigen wenigen Sekunden aktiviert werden können und die Klebeverbindung dementsprechend schnell aufgebaut werden könnte.

Weitere hitzeaktivierbare Klebebänder, wie die in US 5,478,885 beschriebenen auf epoxidierten Styrol-Butadien bzw. Styrol-Isopren basierenden Blockcopolymere, besitzen den Nachteil, dass sie sehr lange Aushärtzeiten zur Vollaushärtung benötigen und somit den Verarbeitungsprozess deutlich verlangsamen. Dies trifft auch auf andere Epoxy-basierende Systeme, wie sie z.B. in WO 96/33248 beschrieben sind, zu.

Auf Phenolharz-basierende hitzeaktivierbare Klebebänder werden in der Regel ausgeschlossen, da Sie während der Aushärtung flüchtige Bestandteile freisetzen und somit zu einer Blasenbildung führen.

Ein weiterer genereller Nachteil der oben beschriebenen bekannten Klebesysteme ist das zu große Fließvermögen bei erhöhter Temperatur. Die FPCB's werden bei Temperaturen von ca. 200 °C und unter hohem Druck verklebt. Während der Aushärtung der Verklebung darf die Klebmasse nicht verlaufen. Ebenso werden für bestimmte Anwendungen Bohrungen und Fräsungen im Bauteil und somit auch in der Klebefolie vor der Verpressung und Aushärtung vorgenommen. Die Modifikationen müssen auch in der Klebmasse erhalten bleiben, so dass die Masse während des Prozesses nicht verlaufen darf. Eine unerwünschte Folge wäre ansonsten, dass spätere Kontaktierungen über die Bohrungen z.B. mit Lötzinn nicht oder nur eingeschränkt funktionieren würden.

Aufgabe der Erfindung war es somit, den Bedarf für ein hitzeaktiverbares Klebeystem zu befriedigen, welches selbstvernetzend und lötbadbeständig ist, ein geringes Fließverhalten bei Temperaturen oberhalb von 120 °C besitzt sowie eine gute Haftung auf Polyimid hat.

Gelöst wird diese Aufgabe überraschend durch eine Klebstoffolie, wie sie in dem Hauptanspruch näher gekennzeichnet ist. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Weiterentwicklungen des Erfindungsgegenstandes.

- 5 Demgemäß ist Gegenstand der Erfindung eine Klebstoffolie, umfassend (i) mindestens ein thermoplastisches Polymer oder ein thermoplastisches Elastomer, (ii) mindestens ein (klebrigmachendes) Harz und (iii) mindestens ein organisch modifiziertes Schichtsilikat und/oder Betonit.
- 10 Der allgemeinen Ausdruck „Klebstoffolie“ umfasst im Sinne dieser Erfindung alle flächigen Gebilde wie in den beiden anderen Dimensionen ausgedehnte Folien, Folienab- und -ausschnitte, Bänder (ausgedehnte Länge, begrenzte Breite), Bandabschnitte, Etiketten, Stanzlinge und dergleichen, wobei die Gebilde regelmäßige oder unregelmäßige Formen haben können.
- 15 Als besonders vorteilhaft hat sich eine Klebstoffolie herausgestellt, welche die folgenden Komponenten umfasst:
- i) ein thermoplastisches Polymer oder ein Elastomer mit einem Anteil von 25 - 70 Gew.-%
 - 20 ii) ein oder mehrere klebrigmachenden Phenolharze mit einem Anteil von 0 - 30 Gew.-%
 - iii) Epoxidharze, vorteilhaft mit Härtern, gegebenenfalls auch mit Beschleunigern, mit einem Anteil von 5 - 60 Gew.-%
 - iv) organisch modifizierte Schichtsilikate oder Betonite mit einem Anteil von 1 - 15 Gew.-%
- 25

Die Reaktivfolie ist vorteilhaft eine Mischung enthaltend reaktive Harze, die bei Raumtemperatur vernetzen und ein dreidimensionales, hochfestes Polymernetzwerk bilden, und enthaltend thermoplastische Verbindungen, insbesondere dauerelastische Elastomere, die einer Versprödung des Produktes entgegenwirken.

30

Das Elastomer kann bevorzugt aus der Gruppe der Polyolefine, Polyester, Polyurethane oder Polyamide stammen oder ein modifizierter Kautschuk sein, wie z.B. Nitrilkautschuk.

Die insbesondere bevorzugten thermoplastischen Polyurethane (TPU) sind als Reaktionsprodukte aus Polyester- oder Polyetherpolyolen und organischen Diisocyanaten, wie

35

Diphenylmethandiisocyanat, bekannt. Sie sind aus überwiegend linearen Markomolekülen aufgebaut. Solche Produkte sind zumeist in Form elastischer Granulate im Handel erhältlich, zum Beispiel von der Bayer AG unter dem Handelsnamen "Desmocoll".

- 5 Als Elastomere lassen sich weiterhin synthetisch hergestellte Nitrilkautschuke einsetzen. In diesem Fall werden z.B. Hycar™ Typen von BF Goodrich verwendet. Weiterhin werden auch geeignete Nitrilkautschuke unter dem Handelsnamen Nipol™ von Nippon Zeon angeboten.
- 10 Als Polyester werden besonders bevorzugt amorphe Typen eingesetzt. Hier werden z.B. verschiedene Typen unter dem Handelsnamen Griltex™ von Emsland Chemie angeboten.

- Vorteilhaft umfasst die Klebefolie weiterhin Substanzen, welche insbesondere unter erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur als Härter zumindest eines der anwesenden Harze dienen.
- 15

- Durch Kombination von Elastomeren mit ausgewählten verträglichen Harzen kann die Erweichungstemperatur der Klebstoffolie ausreichend gesenkt werden. Parallel dazu tritt eine Erhöhung der Adhäsion auf. Als geeignete Harze haben sich beispielsweise Kolophonium-, Kohlenwasserstoff- und Cumaronharze erwiesen.
- 20

- Als Epoxy-Harze werden üblicherweise sowohl oligomere Verbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe pro Mol als auch die aus derartigen Verbindungen hergestellten Duroplaste verstanden. Im erfindungsgemäßen Sinne soll die gesamte Gruppe der Epoxyverbindungen verstanden werden. So können die entsprechenden Monomere, Oligomere oder Polymere eingesetzt werden, welche zumindest zwei Epoxy-Gruppen aufweisen. Polymere Epoxy-Harze können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Natur sein.
- 25
- 30 Das Molekulargewicht M_n der zugesetzten Epoxy-Harze wird bevorzugt zwischen 100 und 25.000 g/mol gewählt.

- Erfindungsgemäß vorteilhaft einsetzbare Epoxy-Harze umfassen zum Beispiel Glycid-ester und/oder die Reaktionsprodukte Epichlorhydrin und zumindest einer der folgenden Verbindungen:
- 35

Bisphenol A, dem Reaktionsprodukt aus Phenol und Formaldehyd (Novolak-Harze), p-Amino-Phenol.

Bevorzugte kommerzielle Beispiele sind z.B. Araldite™ 6010, CY-281™, ECN™ 1273, 5 ECN™ 1280, MY 720, RD-2 von Ciba Geigy, DER™ 331, DER™ 732, DER™ 736, DEN™ 432, DEN™ 438, DEN™ 485 von Dow Chemical, Epon™ 812, 825, 826, 828, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1004, 1031 etc. von Shell Chemical und HPT™ 1071, HPT™ 1079 ebenfalls von Shell Chemical.

10 Beispiele für kommerzielle aliphatische Epoxy-Harze sind z.B. Vinylcyclohexandioxide, wie ERL-4206, ERL-4221, ERL 4201, ERL-4289 oder ERL-0400 von Union Carbide Corp.

Durch die Abmischung mit Epoxy-Harzen in Kombination mit dem entsprechenden Härter 15 wird unter Temperatur und Druck eine Nachhärten während der Verklebung erzielt, beispielsweise wenn das verklebte FPCB durch ein Lötbad geführt wird.

Als Härter bezeichnet man Stoffe, die vernetzbaren Harzen (Präpolymeren) zugesetzt werden, um deren Härtung (Vernetzung) zu bewirken.

20 Durch die chemische Vernetzungsreaktion der Harze werden große Festigkeiten zwischen dem Klebefilm und der Polyimidfolie des FPCB's erreicht und eine hohe innere Festigkeit des Produktes erzielt.

Die Zugabe dieser reaktiven Harz/Härterssysteme führt dabei vorteilhaft auch zu einer Erniedrigung der Erweichungstemperatur der obengenannten Polymere, was ihre Ver- 25 arbeitungstemperatur und -geschwindigkeit senkt.

Erfindungsgemäß vorteilhaft können der Klebstofffolie als Härterssysteme für Epoxyharze und/oder Phenolharze und/oder ggf. andere zugesetzte Harze alle dem Fachmann bekannten Härter eingesetzt werden, die zu einer Reaktion mit den entsprechenden Har- 30 zen führen. In diese Kategorie fallen alle Formaldehydspender, wie z.B. Hexamethylen-tetraamin. Weiterhin lassen sich auch Säureanhydride einsetzen, kationische Vernetzer, Guanidine, wie z.B. Dicyandiamid, oder Peroxide. Weiterhin lassen sich auch Kombinationen aus diesen Vernetzern einsetzen. Auch können gegebenenfalls Beschleuniger eingesetzt werden, wie z.B. auch Imidazole.

Als Beschleuniger eignen sich z.B. Imidazole, kommerziell erhältlich unter 2M7, 2E4MN, 2PZ-CN, 2PZ-CNS, P0505, L07N von Shikoku Chem. Corp. oder Curezol 2MZ von Air Products. Weiterhin lassen sich auch Amine, insbesondere tert.-Amine zur Beschleunigung einsetzen.

5

Ein weiterer Bestandteil der erfinderischen Haftklebmasse sind organisch modifizierte Schichtsilikate oder Betonite. Für die Verwendung werden besonders Silikate bevorzugt, die unter dem Handelsnamen Bentone™ (Firma Elementis Specialties) erhältlich sind. Bevorzugt werden Bentone™ Typen eingesetzt, die ein geringes Ausgasungsverhalten bei 200 °C – bevorzugt weniger als 200 µg flüchtige Bestandteile bei einer Temperatur von 200 °C über einen Zeitraum von 1 h – sowie einen geringen Chlorid-Anteil – bevorzugt von weniger als 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 0,1 Gew.-% – aufweisen

10

Hohe Chlorid-Anteile können die elektrische Leitfähigkeit der Kupferleiterbahnen negativ beeinflussen. Hohe Ausgasungsbestandteile führen dagegen zu Verformungen der FPCB-Lamine nach der Aushärtung und verringern die Lötbadbeständigkeit.

15

Weiterhin lassen sich als Reaktivharzkomponente auch optional Phenolharze, wie z.B. YP 50 (Fa. Toto Kasei), PKHC (Fa. Union Carbide Corp.) und/oder BKR 2620 (Fa. Showa Union Gosei Corp.) einsetzen.

20

Als Reaktivharze können optional ebenfalls Polyisocyanate, wie z.B. Coronate™ L (Fa. Nippon Polyurethan Ind.), Desmodur™ N3300 oder Mondur™ 489 (Fa. Bayer) zusätzlich oder alternativ zu den Phenolharzen eingesetzt werden.

25

Die Zusammensetzung für die Klebstoffolie lässt sich durch Veränderung von Rohstoffart und -anteil in weiten Rahmen variieren. Ebenso können weitere Produkteigenschaften wie beispielsweise Farbe, thermische oder elektrische Leitfähigkeit durch gezielte Zusätze von Farbstoffen, Füllstoffen und/oder Kohlenstoff- bzw. Metallpulvern erzielt werden. Vorzugsweise weist die Klebstoffolie eine Dicke von 5 bis 100 µm, bevorzugt von 10 und 50 µm, auf.

30

Zur Herstellung der Klebstoffolie wird die die Folie bildende Masse als Lösung oder aus der Schmelze auf ein flexibles Substrat (Trennfolie, Trennpapier) beschichtet und gege-

35

benenfalls getrocknet, so dass die Masse von dem Substrat leicht wieder entfernt werden kann. Nach entsprechender Konfektionierung können Stanzlinge, Abschnitte einer Rolle oder sonstige Formkörper von dieser Klebstoffolie bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur auf das zu verklebende Substrat (Polyimid) aufgeklebt werden.

5

In einer weiteren Variante wird die Klebmasse auf einen Polyimidträger beschichtet. Solche Klebefolien können dann zur Abdeckung von Kupferleitbahnen für FPCB's eingesetzt werden.

- 10 Die zugemischten reaktiven Harze sollten vorzugsweise bei der leicht erhöhten Temperatur noch keine chemische Reaktion eingehen. Es ist nicht erforderlich, dass die Verklebung als einstufiges Verfahren erfolgt, sondern auf eines der beiden Substrate kann einfachheitshalber, wie bei der Verklebung mit handelsüblichen Haftklebebändern, zunächst die Klebstoffolie geheftet werden, indem man in der Wärme laminiert. Beim eigentlichen
- 15 Heißklebeprozess mit dem zweiten Substrat (zweite Polyimidfolie des zweiten FPCB's) härtet das Harz dann ganz oder teilweise aus und die Klebstoffuge erreicht die hohe Verklebungsfestigkeit, die deutlich über derjenigen bekannter Haftklebesysteme liegt.

- Die Klebstoffolie ist dementsprechend insbesondere für ein Heißpressverfahren bei Temperaturen oberhalb 80 °C, bevorzugt oberhalb 100 °C, besonders bevorzugt ober-
- 20 halb 120 °C, geeignet.

- Anders als andere Klebstofffolien, die zumeist auf reinen Epoxyharzen bestehen, weist die erfindungsgemäße Klebstoffolie einen hohen elastischen Anteil durch den hohen Elastomeranteil (Kautschukanteil) auf. Durch dieses zähelastische Verhalten können die flexiblen Bewegungen der FPCB's besonders gut ausgeglichen werden, so dass auch
- 25 hohe Beanspruchungen und Schälbewegungen gut überstanden werden.

Weiterhin werden durch die speziellen Schichtsilikate das Fließverhalten unter hohen Temperaturen minimiert.

- 30 Weiterhin besitzt die Klebstoffolie durch den hohen viskoelastischen Anteil einen Vorteil gegenüber anderen hitzeaktivierbaren Massen. Für die Kontaktierung werden häufig Löcher durch die Klebstoffolie gebohrt. Ein Problem hier ist, dass bisher bestehende hitzeaktivierbare Klebmassen in die Löcher fließen und somit die Kontaktierung stören. Bei der erfinderischen Verwendung der oben beschriebenen Klebstofffolien tritt dieses
- 35 Problem gar nicht oder nur stark vermindert auf.

Neben der Verklebung von auf Polyimid-basierenden FPCB's können auch auf Polyethylennaphthalat (PEN)) und Polyethylenterephthalat (PET) basierende FPCB's verklebt werden. Auch in diesen Fällen wird mit der Klebstoffolie eine hohe Verklebungsfestigkeit erreicht.

5

Experimente

Die Erfindung wird im folgenden beschrieben, ohne sich durch die Wahl der Beispiele unnötig beschränken zu wollen.

10

Folgende Testmethoden wurden angewendet.

Prüfmethoden

15

Herstellung der thermisch aktivierbaren Klebstoffolie

Beispiel 1:

Eine Mischung aus 50 g Nitrilkautschuk (Breon® 41, Fa. Zeon), 50 g Epoxy-Harz (Rütapox™ 166, Fa. Bakelite AG), 5 g organisches Schichtsilikat (Bentone 38®, Fa. Elementis Specialities) und 3.4 g Dicyandiamid wird in Methylethylketon gelöst und aus Lösung auf ein mit 1.5 g/m² silikonisiertes Trennpapier beschichtet und bei 90 °C für 10 Minuten bei dieser Temperatur getrocknet. Die Dicke der Klebeschicht betrug 25 µm.

20

Beispiel 2:

Eine Mischung aus 60 g Nitrilkautschuk (Breon® 41, Fa. Zeon), 40 g Epoxy-Harz (Rütapox™ 166, Fa. Bakelite AG), 5 g organisches Schichtsilikat (Bentone 38®, Fa. Elementis Specialities) und 3 g Dicyandiamid wird in Methylethylketon gelöst und aus Lösung auf ein mit 1.5 g/m² silikonisiertes Trennpapier beschichtet und bei 90 °C für 10 Minuten bei dieser Temperatur getrocknet. Die Dicke der Klebeschicht betrug 25 µm.

30

Beispiel 3:

Eine Mischung aus 100 g Polyester (Griltex®, Emsland Chemie), 130 g Epoxy-Harz (Rütapox™ 164, Fa. Bakelite AG), 24 g organisches Schichtsilikat (Bentone 38®, Fa.

Elementis Specialities) und 9 g Dicyandiamid wird in Methylethylketon gelöst und aus Lösung auf ein mit 1.5 g/m² silikonisiertes Trennpapier beschichtet und bei 90 °C für 10 Minuten bei dieser Temperatur getrocknet. Die Dicke der Klebeschicht betrug 25 µm.

5 Beispiel 4:

In einem Z-Knetter wird eine Mischung aus 100 g Polyester (Griltex®, Emsland Chemie), 130 g Epoxy-Harz (Rütapox™ 164, Fa. Bakelite AG), 24 g organisches Schichtsilikat (Bentone 38®, Fa. Elementis Specialities) und 9 g Dicyandiamid für 4 h geknetet und anschließend über eine Extrusionsdüse auf ein mit 1.5 g/m² silikonisiertes Trennpapier
10 beschichtet. Die Dicke der Klebeschicht betrug 25 µm.

Als Referenzbeispiel (R) wurde eine kommerziell erhältliche Klebstoffolie, nämlich Pyralux® LF001 der Fa. DuPont, mit 25 µm Folienstärke in den Vergleichsuntersuchungen verwendet.

15

Verklebung von FPCB's mit der Klebstoffolie

Zwei FPCB's wurden jeweils mit den nach den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Klebstoff-
20 folien sowie mit der Referenzfolie (R) (Pyralux® LF001, Fa. DuPont) verklebt. Dafür wurde die Klebstoffolie auf die Polyimidfolie des FPCB-Laminats aus Polyimid/Kupfer-
folie/Polyimid bei 100 °C auflaminiert. Anschließend wurde mit einer zweiten Polyimidfolie
eines weiteren FPCB's dieser Vorgang wiederholt und somit eine Klebfuge zwischen zwei
Polyimid/Kupferfolie/Polyimid-Laminaten hergestellt, wobei jeweils die Polyimidfolien mit-
25 einander verklebt waren. Zur Aushärtung wurde der Verbund in einer beheizbaren Presse
der Fa. Bürkle bei 170 °C für 30 Minuten bei einem Druck von 50 N/cm² verpresst.

Die so hergestellten Verbindungen wiesen den in der Figur 1 dargestellten Aufbau auf,
wobei (a) jeweils eine Polyimidschicht, (b) jeweils eine Kupferschicht und (c) die Kleb-
30 stoffolie bezeichnet. Ein Verbund (a-b-a) aus einer Kupferschicht (b) mit beidseitig
jeweils einer Polyimidschicht (a) stellt eine FPCB-Einheit dar.

Prüfmethoden

Die Eigenschaften der nach den oben genannten Beispielen hergestellten Klebstoffolien
35 wurden mit folgenden Testmethoden untersucht.

A. T-Peel Test mit FPCB

- Mit einer Zugprüfmaschine der Fa. Zwick wurden die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten Verbunde aus FPCB/Klebstoffolie/FPCB (Figur) im 180° Zieh-
- 5 winkel mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/min auseinander gezogen und die Kraft in N/cm gemessen. Die Messungen wurden bei 20 °C unter 50 % Feuchtigkeit durchgeführt. Jeder Messwert wurde dreifach bestimmt und gemittelt.

B. Temperaturbeständigkeit

- 10 Am einen Ende der nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten FPCB-Verbunde (Figur) wurde ein Gewicht von 1 kg befestigt und der Verbund am anderen Ende aufgehängt. Der Test wird bestanden, wenn der Verbund das Gewicht im Trockenschrank bei einer Temperatur von 70 °C für länger als 8 Stunden hält.

C. Lötbadbeständigkeit

- Die nach dem oben beschriebenen Verfahren verklebten FPCB-Verbunde (Figur) wurden für 10 Sekunden in ein 288 °C heißes Lötbad vollständig eingetaucht. Die Verklebung wurde als lötbadbeständig gewertet, wenn sich keine Luftblasen bildeten, welche die Polyimidfolie des FPCB's aufblähen ließen. Der Test wurde als nicht bestanden gewertet,
- 20 wenn bereits eine leichte Blasenbildung eintrat.

D. Verklebungsfestigkeit

- Die Verklebungsfestigkeit wurde analog DIN EN 1465 gemessen. Die Messwerte wurden in N/mm² angegeben.
- 25

Ergebnisse:

30 Zur klebtechnischen Beurteilung der obengenannten Beispiele wurden zunächst der T-Peel Test mit FPCB-Material durchgeführt. Die entsprechenden Messwerte sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1	
	Test A / T-Peel Test [N/cm]
Beispiel 1	8,8
Beispiel 2	7,2
Beispiel 3	9,5
Beispiel 4	9,2
Referenzbeispiel R	6,5

5 Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass mit den Beispielen 1 bis 4 sehr hohe Verklebungsfestigkeiten bereits nach 30 Minuten Aushärtung erzielt wurden. Das Referenzbeispiel R zeigt geringere Klebkkräfte.

Ein weiter wichtiger Bestandteil der erfinderischen Klebmasse ist das minimierte Fließverhalten bei erhöhten Temperaturen. Daher wurde mit allen Beispielen Testmethode B durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

10

Tabelle 2	
	Test B / Temperaturbeständigkeit
Beispiel 1	Bestanden
Beispiel 2	Bestanden
Beispiel 3	Bestanden
Beispiel 4	Bestanden
Referenzbeispiel R	Nicht bestanden

Der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass die mit Bentone™ abgemischten Beispiele 1 bis 4 ein nur sehr geringes Fließverhalten aufweisen und daher bei hohen Temperaturen hohe Belastungen standhalten können.

15

Ein weiteres Kriterium für die Anwendung von Klebstofffolien zur Verklebung von FPCB's ist die Lötbadbeständigkeit (Testmethode C).

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Lötbadbeständigkeit aufgelistet.

Tabelle 3	
	Test C / Lötbadbeständigkeit
Beispiel 1	Bestanden
Beispiel 2	Bestanden
Beispiel 3	Bestanden
Beispiel 4	Bestanden
Referenzbeispiel R	Bestanden

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass alle Beispiele lötlbadbeständig sind und somit den Anforderungen der FPCB-Industrie gerecht werden.

5

Zur Untersuchung der Scherbelastbarkeit der Klebstofffolien wurde ebenfalls die Verklebungsfestigkeiten gemessen. In Tabelle 4 sind die entsprechenden Werte aufgelistet.

Tabelle 4	
	Test D / Verklebungsfestigkeit [N/mm ²]
Beispiel 1	13,6
Beispiel 2	15,0
Beispiel 3	12,7
Beispiel 3	13,5
Referenzbeispiel R	6,0

- 10 Tabelle 4 ist zu entnehmen, dass die in erfindungsgemäßen Klebstofffolien 1 bis 4 eine bedeutend höhere Verklebungsfestigkeit gegenüber dem Referenzbeispiel R besitzen.

Ansprüche

1. Klebstoffolie umfassend
 - (i) mindestens ein thermoplastisches Polymer und/oder ein thermoplastisches Elastomer,
 - (ii) mindestens ein Harz und
 - (iii) mindestens ein organisch modifiziertes Schichtsilikat und/oder Betonit.
2. Klebstoffolie nach Anspruch 1, umfassend
 - (i) ein thermoplastisches Polymer oder Elastomer mit einem Massenanteil von 25 bis 70 Gew.-%,
 - (ii) Epoxidharze, mit einem Massenanteil von 5 bis 60 Gew.-%,
 - (iii) ein oder mehrere organisch modifizierte Schichtsilikate und/oder Betonite mit einem Gesamtmassenanteil von 1 bis 15 Gew.-%,
 - (iv) gegebenenfalls ein oder mehrere Phenolharze mit einem Massenanteil von bis zu 30 Gew.-%.
3. Klebfolie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, weiterhin umfassend Substanzen, welche unter erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur als Härter der Epoxidharzen und/oder Phenolharzen dienen.
4. Klebfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass solche Schichtsilikate und/oder Betonite eingesetzt werden, welche bei einer Temperatur von 200 °C ein geringes Ausgasungsverhalten aufweisen, insbesondere aufweisend weniger als 200 µg flüchtige Bestandteile bei einer Temperatur von 200 °C über einen Zeitraum von 1 h.
5. Klebfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass solche Schichtsilikate und/oder Betonite eingesetzt werden, welche einen geringen Chloridgehalt besitzen, insbesondere von weniger als 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 0,1 Gew.-%.
6. Klebfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, weiterhin umfassend Beschleuniger, Farbstoffe, Füllstoffe, Kohlenstoffpulver und/oder Metallpulver.

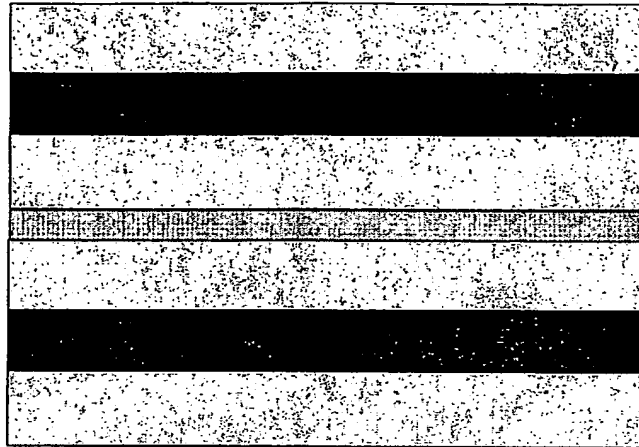
7. Verfahren zur Verklebung von Kunststoffteilen, bei dem eine thermisch aktivierbare Klebstofffolie mit
 - (i) mindestens einem thermoplastischen Polymer oder einem modifizierten Kautschuk,
 - 5 (ii) mindestens einem Harz und
 - (iii) mindestens einem organisch modifizierten Schichtsilikat und/oder Betonit verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7 zur Verklebung von Flexible Printed Circuit Boards (flexiblen gedruckten Leiterplatten).
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8 zur Verklebung auf Polyimid.

Zeichnung

5 **Figur 1:**

10

15



(a)

(b)

(a)

(c)

(a)

(b)

(a)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000679A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J7/00 C08K9/04 H01K1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08K H01K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 465 542 A (FURIHATA TOSHIKAZU) 14 August 1984 (1984-08-14) column 7, line 39,40; example 1 column 8, line 14,33-35 column 1, line 12,13 column 2, line 5-7	1-9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198941 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1989-297752 XP002278049 & JP 01 221236 A (NITTO DENKO CORP), 4 September 1989 (1989-09-04) abstract -/-	1,3-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ellrich, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000679

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197805 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 1978-09494A XP002278050 & JP 52 152585 A (KAMBAYASHI K), 19 December 1977 (1977-12-19) abstract</p>	1,3-6
A	<p>EP 1 234 857 A (OTSUKA CHEMICAL CO LTD) 28 August 2002 (2002-08-28) the whole document</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000679

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4465542	A	14-08-1984	JP 1002639 B	18-01-1989
			JP 1610581 C	15-07-1991
			JP 58142955 A	25-08-1983
			JP 1508524 C	26-07-1989
			JP 58204073 A	28-11-1983
			JP 63061351 B	29-11-1988
			JP 1664152 C	19-05-1992
			JP 3021587 B	25-03-1991
			JP 59091171 A	25-05-1984
			DE 3368434 D1	29-01-1987
			EP 0087311 A1	31-08-1983
JP 1221236	A	04-09-1989	JP 1813764 C	18-01-1994
			JP 5020269 B	19-03-1993
JP 52152585	A	19-12-1977	NONE	
EP 1234857	A	28-08-2002	AU 1648701 A	12-06-2001
			EP 1234857 A1	28-08-2002
			CN 1402760 T	12-03-2003
			WO 0140380 A1	07-06-2001
			US 2003078333 A1	24-04-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/000679

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09J7/00 C08K9/04 H01K1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J C08K H01K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 465 542 A (FURIHATA TOSHIKAZU) 14. August 1984 (1984-08-14) Spalte 7, Zeile 39,40; Beispiel 1 Spalte 8, Zeile 14,33-35 Spalte 1, Zeile 12,13 Spalte 2, Zeile 5-7	1-9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198941 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1989-297752 XP002278049 & JP 01 221236 A (NITTO DENKO CORP), 4. September 1989 (1989-09-04) Zusammenfassung	1,3-6

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. April 2004	07/05/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Ellrich, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000679

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197805 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 1978-09494A XP002278050 & JP 52 152585 A (KAMBAYASHI K), 19. Dezember 1977 (1977-12-19) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1,3-6
A	<p>EP 1 234 857 A (OTSUKA CHEMICAL CO LTD) 28. August 2002 (2002-08-28) das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000679

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4465542	A	14-08-1984	JP	1002639 B	18-01-1989
			JP	1610581 C	15-07-1991
			JP	58142955 A	25-08-1983
			JP	1508524 C	26-07-1989
			JP	58204073 A	28-11-1983
			JP	63061351 B	29-11-1988
			JP	1664152 C	19-05-1992
			JP	3021587 B	25-03-1991
			JP	59091171 A	25-05-1984
			DE	3368434 D1	29-01-1987
			EP	0087311 A1	31-08-1983
JP 1221236	A	04-09-1989	JP	1813764 C	18-01-1994
			JP	5020269 B	19-03-1993
JP 52152585	A	19-12-1977	KEINE		
EP 1234857	A	28-08-2002	AU	1648701 A	12-06-2001
			EP	1234857 A1	28-08-2002
			CN	1402760 T	12-03-2003
			WO	0140380 A1	07-06-2001
			US	2003078333 A1	24-04-2003